

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32604

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 01 B 13/14 A 9152-4G  
C 01 G 25/02  
C 09 C 3/08 P B U 6904-4 J D 06 M 13/ 30  
7199-3B 11/ 00 Z  
審査請求 未請求 請求項の数2(全3頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-185450	(71)出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22)出願日	平成4年(1992)7月13日	(72)発明者	田中 弘明 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 無機酸化物微粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】セラミックスの成形や、シートやフィルムなどの樹脂製品あるいは繊維の改質のためのフィラーに適した凝集が少ない無機酸化物微粉末を提供することを目的とする。

【構成】疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、A/Bが4以上となる有機酸、あるいはその塩(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸及びそのナトリウム塩等)により改質されたことを特徴とするジルコニア、アルミナ、チタニア等の無機酸化物微粉末に関する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、 $A/B$ が4以上となる有機酸、あるいはその塩により、改質されたことを特徴とする無機酸化物微粉末。

【請求項2】無機酸化物微粉末の水系分散スラリーに、疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、 $A/B$ が4以上となる有機酸を添加し、乾燥することを特徴とする改質された無機酸化物微粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、 $A/B$ が4以上となる有機酸、あるいはその塩により改質された無機酸化物微粉末、およびその製造法に関する。該製造方法により得たこの無機酸化物微粉末は、凝集が少ないとから、セラミックスの成形用の原料として利用可能である。更に、非極性有機溶媒にも容易に分散することができるため、シートやフィルムなどの樹脂製品あるいは繊維の改質のためのフィラーとして用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】無機酸化物微粉末は通常その表面に水酸基を有し、水溶液を用いて粉碎、混合等の処理を行う際に凝集が生じ、セラミックス原料として使用する場合に問題となることが多い。そして、粒子径が小さくなり比表面積が大きくなると、更にその影響は著しくなり、サブミクロン以下特に0.1μ以下の微粒子の使用は、そのセラミックス成形用の原料としての用途が制限される結果となる。

【0003】また、シートやフィルム等の樹脂製品あるいは繊維等の分野では、無機酸化物微粉末を分散し改質することが、しばしば行われている。その場合に、通常の無機酸化物微粉末では、非極性の有機溶媒を用いて分散させることは困難となる。そのため、(a)縮合体粒子の段階でキレート剤を用いて処理し金属酸化物系ゾルとする方法(特開昭63-63726)、あるいは(b)カップリング剤を用いて粉末の表面を疎水性に改質する等の方法(特開昭63-176308)等が通常とられている。

【0004】しかし、(a)の方法では、水及び/又は水溶性有機溶剤からなる媒体に分散せしめ、被膜を形成する表面処理用組成物とするすることは可能であるが、粒子が細かく活性が高すぎることにより、セラミックス成形用の原料として使用する場合には困難が生じる。また、(b)の方法では、有機溶媒中に分散可能な粉体とすることはできるが、用いられるカップリング剤は、高価であり経済的な面からは好ましくなく、取扱いにも注意が必要である。そして、処理に際して加熱が必要なこ

10

20

30

40

50

2

とも多く、工程としては複雑となる。更に、有機金属化合物であるものが多く、セラミック粉体に対しては不純物となるため、粉体の種類に適した系を選択する必要があり、使用できるものが制限されてしまう。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、凝集が少なくセラミックスの成形に適した無機酸化物微粉末を提供することを目的とする。更に、非極性有機溶媒中に安定に分散することができる、フィラーとして好適な無機酸化物微粉末を提供することを目的とする。本発明者らは、疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、 $A/B$ が4以上となる有機酸、あるいはその塩を用いて改質することにより、上記目的が効果的に達成されることを知見した。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第一発明は、改質された無機酸化物微粉末において、疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、 $A/B$ が4以上となる有機酸、あるいはその塩により改質されたことを特徴とする無機酸化物微粉末に関し、第二発明は、無機酸化物微粉末の改質において、無機酸化物微粉末の水系分散スラリーに、疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときに、 $A/B$ が4以上となる有機酸を添加し、乾燥することを特徴とする改質された無機酸化物微粉末の製造方法に関する。

【0007】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明において用いられる有機酸としては、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、ホスホン酸、フェノール類、チオフェノール、イミド、オキシム、芳香族スルホニアミド、第一級および第二級ニトロ化合物等の官能基をもつものが挙げられる。好ましい酸性を示す官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基であり、特に好ましいものとしては、カルボン酸基、スルホン酸基が挙げられる。

【0008】更に、本発明に用いられる有機酸は、酸性を示す官能基に加えて疎水性を示す官能基をもつものであるが、疎水性を示す官能基の具体的な例としては鎖状炭化水素基、芳香族炭化水素基、環状炭化水素基等が挙げられる。特に好ましくは、鎖状炭化水素基である。そして、疎水性を示す官能基の炭素数をA、酸性を示す官能基の数をBとしたときの $A/B$ の値としては、4以上のものが用いられるが、好ましくは8~30、更により好ましくは10~20である。また、Bの値は有機酸であるため1以上であることはいうまでもないが、好ましくは1~4、更により好ましくは1~2である。

【0009】粉末の処理に際しては、有機酸あるいは有機酸の塩の水溶液を単独に用いることができるが、必要に応じて、有機酸とその塩を組み合わせて用いる形態も採用し得る。また、水溶液に変えて水性エマルジョンを

用いることも可能である。添加する量は、処理される粉末の比表面積を  $S$  ( $m^2/g$ ) としたときに、粉末 1 モルあたりに  $10^{-5} \cdot S \sim 10^{-3} \cdot S$  モルの範囲、好ましくは  $5 \times 10^{-5} \cdot S \sim 5 \times 10^{-4} \cdot S$  モルの範囲、更により好ましくは  $7 \times 10^{-5} \cdot S \sim 3 \times 10^{-4} \cdot S$  モルの範囲である。

【0010】本発明において改質され得る無機酸化物微粒子の例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、ジルコン、チタン酸バリウム、PZT、PLZT 等が挙げられ特に限定されるものではないが、凝集が少なくセラミックスの成形に適した無機酸化物微粉末としては、その凝集が少ないという特徴を生かすために、ジルコニア微粉末が好ましものとして挙げられる。

【0011】ジルコニア微粉末の好ましい例としては、イットリアを  $2 \sim 10$  モル%含有し部分安定化あるいは安定化されたものが挙げられる。イットリアの含有量としては、好ましくは  $2 \sim 6$  モル%であり、更により好ましくは  $2.5 \sim 4$  モル%である。粉末の粒子径は、好ましくは  $0.02 \sim 1\mu$ 、より好ましくは  $0.05 \sim 0.6\mu$ 、更により好ましくは  $0.05 \sim 0.4\mu$  である。粉末の比表面積は、好ましくは  $2 \sim 100 m^2/g$ 、より好ましくは  $3.5 \sim 40 m^2/g$ 、更により好ましくは  $5 \sim 40 m^2/g$  である。

【0012】本発明において改質された無機酸化物微粒子を分散することができる有機溶媒は、特に限定されるものではなく、具体的的な例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ケロシン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等のアルコール類、テルピネオール、テルペン油等のテルペン類、オキシム類、アーブチルラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【0013】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 【0014】

#### 【実施例】

フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>5</sup>

// D06M 11/45  
13/256

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 加賀 隆生

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山崎 博幸

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

#### 実施例 1

比表面積  $9.0 m^2/g$  (平均粒子径  $0.2\mu$ ) のイットリア 3 モル% 含有的ジルコニア粉末 1000 g に対し、蒸留水 1000 g を加えてボールミル粉碎を行い、ジルコニア濃度 50 重量% の分散スラリーとした。この分散スラリーを、蒸留水を用いて 30 重量% に希釈し、ディスパーを用いて攪拌を行った。更に攪拌を行いながら、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) を、10 重量% 水溶液を用いて、表 1 に示した量添加した。得られたスラリーは、スプレードライヤー用いて乾燥し、粉末化を行った。得られた粉末は、撓水性を示した。更に、テルペン油を用いて非極性有機溶媒分散スラリーを作製したところ、分散安定性は良好であった。

#### 実施例 2

ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) の 10 重量% 水溶液に変えて、ラウリン酸ナトリウムの 10 重量% 水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして粉末を得た。得られた粉末は、実施例 1 と同様に撓水性を示し、テルペン油を用いたスラリーの分散安定性も良好であった。

#### 実施例 3

ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) の 10 重量% 水溶液に変えて、ステアリン酸の 10 重量% 水性エマルジョンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして粉末を得た。得られた粉末は、実施例 1 と同様に撓水性を示し、テルペン油を用いたスラリーの分散安定性も良好であった。

#### 【0015】

#### 【表 1】

表 1

	有機酸の添加量	
実施例 1	DBS	3.37 g
実施例 2	ラウリン酸	2.30 g
実施例 3	ステアリン酸	2.94 g